

Stabilization of wood substrates

Patent number: CN1237501
Publication date: 1999-12-08
Inventor: BOLLE THOMAS (CH); WOLF JEAN-PIERRE (CH); SELTZER RAYMOND (CH)
Applicant: CIBA SC HOLDING AG (CH)
Classification:
- **International:** B27K3/34
- **European:**
Application number: CN19990105965 19990318
Priority number(s): EP19980810238 19980319

Also published as:

US6187387 (B1)
CA2265990 (A1)
DE69912502T (T2)
DE69912502D (T2)
AU756097 (B2)

Abstract not available for CN1237501

Abstract of corresponding document: **US6187387**

The invention relates to a method of protecting wood against light-induced degradation by treatment with a stain or impregnation which penetrates the surface of the wood comprising a) at least one organic solvent; b) a hindered amine compound of formula I or II where G1 and G2 are independently alkyl of 1 to 4 carbon atoms or are together pentamethylene, Z1 and Z2 are each methyl, or Z1 and Z2 together form a linking moiety which may additionally be substituted by an ester, ether, hydroxy, oxo, cyanohydrin, amide, amino, carboxy or urethane group, E is oxyl or hydroxyl, X is an inorganic or organic anion, and where the total charge of cations h is equal to the total charge of anions j.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl⁶

B27K 3/34

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99105965.4

[43]公开日 1999年12月8日

[11]公开号 CN 1237501A

[22]申请日 99.3.18 [21]申请号 99105965.4

[30]优先权

[32]98.3.19 [33]EP [31]98810238.0

[71]申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 T·波勒 J·-P·沃尔夫

R·塞尔策

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 杨厚昌

权利要求书 30 页 说明书 46 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 木材基质的稳定化

[57]摘要

本发明涉及通过用渗透木材表面的着色剂或浸渍液处理来保护木材抗光诱导的降解的方法，所述着色剂或浸渍液含有

- a)至少一种有机溶剂和
- b)式 I 或 II 位阻胺化合物

其中

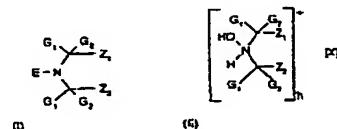
G₁ 和 G₂ 独立地是 1—4 个碳原子的烷基或者一起是五亚甲基，

Z₁ 和 Z₂ 各自是甲基，或者 Z₁ 和 Z₂ 一起形成连接部分，其可以另外被酚基，醚基，羟基，氧化，氰醇，酰胺，氨基，羧基或原基取代。

E 是羟基或羟基。

X 是无机或有机阴离子，

其中阳离子总电荷数 h 等于阴离子的总电荷数 j。



ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版

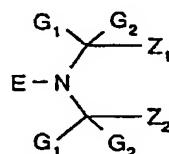
19.04.29

权利要求书

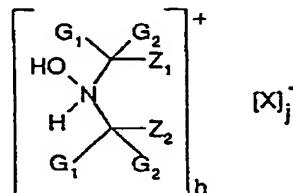
1. 通过用渗透木材表面的着色剂或浸渍液处理来保护木材不受光诱导的降解的方法, 所述着色剂或浸渍液含有:

5 a) 至少一种有机溶剂和
b) 式 I 或 II 位阻胺化合物

10



(I)



(II)

其中

G1 和 G2 独立地是 1-4 个碳原子的烷基或者一起是五亚甲基

15 Z1 和 Z2 各自是甲基, 或者 Z1 和 Z2 一起形成连接部分, 其可以另外被酯基, 酰基, 羟基, 氧代, 氰醇, 酰胺, 氨基, 羧基或脲基取代,

E 是羟基或羟基。

X 是无机或有机阴离子,

其中阳离子总电荷数 h 等于阴离子的总电荷数 j。

20 2. 权利要求 1 的方法, 其中在组分(b)的化合物中, E 是羟基或羟基; 和 Z1 和 Z2 各自是甲基或者一起是含有 1-200 个碳原子和 0-60 个选自氧原子和氮原子的杂原子的烃连接部分。

25 3. 权利要求 1 的方法, 其中在组分(b)的化合物中, X 是磷酸根, 碳酸根, 碳酸氢根, 硝酸根, 氯离子, 溴离子, 亚硫酸氢根, 亚硫酸根, 硫酸氢根, 硫酸根, 硼酸根, 羧酸根, 烷基磺酸根或芳基磺酸根, 或膦酸根。

4. 权利要求 1 的方法, 其中组分(b)的位阻胺化合物选自式 A 至 EE 和 A* 至 EE* 和 III 至 IIIc 的化合物

说 明 书

木材基质的稳定化

5 本发明涉及用空间位阻的 N-羟基或 N-羟基胺稳定木材抗热和光损害的方法和涉及空间位阻的 N-羟基或 N-羟基胺用于木材稳定的用途。

暴露给强烈阳光的木材表面主要受阳光 UV 成分的损伤。该过程由于从阳光中吸收了红外照射而被热加强。木材的聚合物成分被降解, 导致表面粗造和褪色。接着会由于微生物特别是真菌的侵染而进一步被损伤。

10 通常保护木材抗光的损害而不影响木材表面可见图象的方法是, 用含有光稳定剂特别是 UV 吸收剂的无色清漆涂布木材。

15 向木材清漆中加入酚类抗氧化剂也是已知的。例如, 美国专利说明书 3285855 公开了通过加入 0.2% (重量) 酚类抗氧化剂的以酸-固化脲/甲醛醇酸树脂为基础的家具清漆的颜色稳定作用。含有 UV 吸收剂, 抗氧化剂和杀虫剂的木材保护涂料公开于例如 JP-A-59/115805。

EP-A-0479075 公开了用于木材着色剂的氮原子处被氢, 烷基, 烯丙基, 羟基甲基, 羟基乙基, 乙酰基, 苯甲酰基或苄基取代的空间位阻胺稳定剂。

20 现在发现空间位阻 N-羟基或 N-羟基胺如果应用于渗透木材的着色剂或浸渍液则具有显著的抗光诱导的降解的稳定活性。然后木材可以另外提供以表层涂料, 表层涂料可以含有其它常规光稳定剂。

与现有技术相比本发明提供木材基质的优越耐候性。例如, 可以对如此浸渍的木材不另外涂层或者只使用非常薄的涂层或透明涂层。由于审美学原因在很多情况下这是所期望的。

25 木材是复杂的主要含有纤维素, 半纤维素和木质素的聚合材料。木质素本身是自 coniferyl 醇衍生的高分子量产物的复杂混合物。

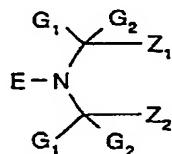
特别地, 当暴露给光化照射时木质素引起褪色并进行降解。因此本发明的目的是防止木材木质素部分的光化学降解。另外, 防止木质素破坏可以去除真菌的营养, 因而减少或防止真菌侵害。因此在某些情况下可以减少杀生物剂的量或者基本上 30 不使用杀生物剂。



因此，本发明涉及通过用渗透木材表面的着色剂或浸渍液处理来保护木材抗光诱导的降解的方法，所述着色剂或浸渍液含有

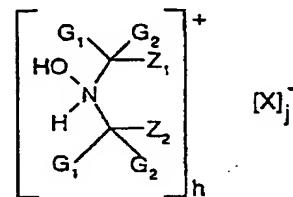
- a) 至少一种有机溶剂和
- b) 式 I 或 II 位阻胺化合物

5



10

(I)



(II)

其中

G₁ 和 G₂ 独立地是 1-4 个碳原子的烷基或者一起是五亚甲基，

Z₁ 和 Z₂ 各自是甲基，或者 Z₁ 和 Z₂ 一起形成连接部分，其可以另外被酯基，醚基，羟基，氧化，氨基，羧基或脲基取代。

15 E 是羟基或羟基。

X 是无机或有机阴离子，

其中阳离子总电荷数 h 等于阴离子的总电荷数 j。

优选的是其中组分 (b) 化合物中，E 是羟基或羟基；和 Z₁ 和 Z₂ 各自是甲基或者一起是含有 1-200 个碳原子和 0-60 个选自氧原子和氮原子的杂原子的杂连接部分的方法。

20 X 的例子包括 X 是磷酸根，碳酸根，碳酸氢根，硝酸根，氯离子，溴离子，亚硫酸氢根，亚硫酸根，硫酸氢根，硫酸根，硼酸根，羧酸根，烷基磺酸根或芳基磺酸根，或膦酸根等，例如二亚乙基三胺五亚甲基膦酸根。X 作为羧酸根特别是一元，二元，三元或四元羧酸的羧酸根，主要是 1-18 个碳原子的羧酸根，例如甲酸根，乙酸根，苯甲酸根，柠檬酸根，草酸根，酒石酸根，丙烯酸根，聚丙烯酸根，富马酸根，马来酸根，衣康酸根，甘醇酸根，葡萄糖酸根，苹果酸根，扁桃酸根，惕各酸根，抗坏血酸根，聚甲基丙烯酸根或次氨基三乙酸，羟基乙基亚乙基二胺三乙酸，乙二胺四乙酸或二亚乙基三胺五乙酸的羧酸根。

25 优选的还有其中组分 (b) 化合物中，X 是磷酸根，碳酸根，碳酸氢根，硝酸根，氯离子，溴离子，亚硫酸氢根，亚硫酸根，硫酸氢根，硫酸根，硼酸根，羧酸根，烷基磺酸

E 是羟基或羟基。

X 是无机或有机阴离子，

其中阳离子总电荷数 h 等于阴离子的总电荷数 j。

已经提到取代基的例子和优选取代基，并且也适用于上面的发明主题。

5 本发明对于下面的应用特别有用：

家居应用，例如家具，地板，刨花板和细木工活；户外应用，例如围墙，建筑部件，木制前缘，窗框和类似的物件。

在需要最大稳定作用的情况下，可以应用完全的木材保护系统。木材保护系统包括本发明浸渍液，任选地有中间层和最后表面涂层，其如上所述是稳定的。

10 下面的实施例详细说明本发明。

实施例 1

a) 浸渍液：

向商购浸渍液（“Xylamon® Incolore”，固体含量 5.2%，购自 Sepam）加入以总的配方为基础的 0.5% 的表 1 所给出的添加剂。

15 比较配方：以总的配方为基础的 0.5% Tinuvin® 292（购自 Ciba Specialty Chemicals 的位阻胺光稳定剂）。

对冷杉板用刷子（一遍）刷涂浸渍液，并且在室温下干燥 24 小时。

b) 表层涂料：

由下面的物质制备表层涂料：

20 53.48 份醇酸树脂（Jagalyd Antihydro®, E. Jager KG, 60% 在石油溶剂中的溶液）
10.69 份触变剂（Jagalyd Antihydro-Thix®, E. Jager KG, 50% 溶液）

1.92 份促进剂（Jager Antihydro-Trockner®）

33.44 份溶剂（Terlitol®）

0.32 份防结皮剂（Ascin® P, BAYER）

25 0.15 份防结皮剂（Luactin® M, BASF）

用 1.5% Tinuvin® 384（购自 Ciba Specialty Chemicals 的 UV-吸收剂）和 1% Tinuvin® 123（购自 Ciba Specialty Chemicals 的位阻胺光稳定剂）稳定表层涂料。浓度以粘合剂固体为基础。

对浸渍过的冷杉板用刷子（三遍）刷涂表层涂料，并且每次涂层后在室温下干

30 燥 24 小时。

将板暴露给加速气候老化试验: Xenon-Weatherometer (CAM7 循环: 在 60°C 光照 102 分钟, 40°C 光照有雨 18 分钟)。

老化后根据 DIN6174 测定颜色变化 DE。用没有稳定化浸渍和没有稳定化的表层涂料的未暴露的冷杉板作为参考。

5 结果见表 1。

表 1: 暴露 800 小时后颜色变化

浸渍液中的添加剂(% 以总的配方为基础的)	表层涂料中的添加剂%(以粘合剂固 体为基础)	DE
没有稳定化的	没有稳定化的	18.2
没有稳定化的	1. 5% Tinuvin384+1% Tinuvin123	9.8
0.5% Tinuvin292 (比较)	1. 5% Tinuvin384+1% Tinuvin123	8.6
0.5% 化合物(101)	1. 5% Tinuvin384+1% Tinuvin123	7.7
0.5% 化合物(102)	1. 5% Tinuvin384+1% Tinuvin123	6.5
0.5% 化合物(104)	1. 5% Tinuvin384+1% Tinuvin123	8.0

实施例 2

a) 浸渍液:

10 向固体含量 15% 的水基浸渍液(主要粘合剂成分: 水基丙烯分散剂)加入 1% 表 2 中所给出的添加剂。

比较配方: 以总的配方为基础的 0.5% Tinuvin®292(购自 Ciba Specialty Chemicals 的位阻胺光稳定剂)。

对冷杉板用刷子(一遍)刷涂浸渍液, 并且在室温下干燥 24 小时。

b) 表层涂料:

用 2% Tinuvin®1130(购自 Ciba Specialty Chemicals 的 UV-吸收剂)和 1% Tinuvin®292(购自 Ciba Specialty Chemicals 的位阻胺光稳定剂)稳定固体含量 39% 的水基表层涂料(主要粘合剂成分: 水基丙烯分散剂)。浓度以粘合剂固体为基础。

20 对浸渍过的冷杉板用刷子(两遍)刷涂表层涂料, 并且每次涂层后在室温下干燥 24 小时。

99-04-21

c) 没有表层涂料

在第二系列中, 没有表层涂料的浸渍过的木板暴露给加速气候老化试验。

有表层涂料的板暴露给加速气候老化试验: QUV (UVA340: 在 58°C 光照 5 小时, 22°C 喷淋, 没有光照 1 小时)。

5 老化后根据 DIN6174 测定颜色变化 DE。用没有稳定化浸渍和没有稳定化的表层涂料的未暴露的冷杉板作为参考。结果见表 2。

在下面的条件下将浸渍过的没有表层涂料的板暴露给加速气候老化试验: UVA-340 灯泡: 没有另外的湿度在室温下连续照射。

老化后根据 DIN6174 测定颜色变化 DE。用没有稳定化浸渍的未暴露的冷杉板

10 作为参考。结果见表 3。

表 2: 暴露 800 小时后颜色变化

浸渍液中的添加剂(以总的配方为基础)	表层涂料中的添加剂(以粘合剂固体为基础)	DE
没有稳定化的	没有稳定化的	22.2
没有稳定化的	2% Tinuvin1130+1% Tinuvin292	8.8
1% Tinuvin292 (比较)	2% Tinuvin1130+1% Tinuvin292	8.3
1% 化合物(101)	2% Tinuvin1130+1% Tinuvin292	3.7
1% 化合物(102)	2% Tinuvin1130+1% Tinuvin292	5.6

表 3: 暴露 96 小时后颜色变化

浸渍液中的添加剂(以总的配方为基础)	表层涂料中的添加剂(以粘合剂固体为基础)	DE
没有稳定化的	没有表层涂料	16.7
1% Tinuvin292 (比较)	没有表层涂料	16.3
1% 化合物(101)	没有表层涂料	13.0
1% 化合物(102)	没有表层涂料	15.5

a) 浸渍液:

使用和实施例 2 中描述的一样的浸渍液。

b) 表层涂料:

用 2% Tinuvin®1130(购自 Ciba Specialty Chemicals 的 UV-吸收剂) 和 1%

5% Tinuvin®292(购自 Ciba Specialty Chemicals 的位阻胺光稳定剂) 稳定固体含量 41% 的水基表层涂料(主要粘合剂成分:水基丙烯分散剂)。浓度以粘合剂固体为基础。添加剂预先溶解于丁基乙二醇中。

对冷杉板用刷子(一遍)刷涂浸渍液, 并且在室温下干燥 24 小时。

对浸渍过的冷杉板用刷子(两遍)刷涂表层涂料, 并且每次涂层后在室温下干

10. 干燥 24 小时。

将板暴露给加速气候老化试验: QUV (UVA340: 在 58°C 光照 5 小时, 22°C 喷淋, 没有光照 1 小时)。

根据 ASTM D1925 测定变黄。结果表明老化之前和之后(相同板) 黄度系数 DVI 的差异。结果见表 4。

15. 表 4: 暴露 400 小时后变黄

浸渍液中的添加剂(以总的配方为基础)	表层涂料中的添加剂(以粘合剂固体为基础)	DVI
没有浸渍	没有稳定化的	31.0
没有稳定化的	2% Tinuvin1130+1% Tinuvin292	21.7
1% Tinuvin292 (比较)	2% Tinuvin1130+1% Tinuvin292	19.0
1% 化合物(103)	2% Tinuvin1130+1% Tinuvin292	7.1

实施例 4

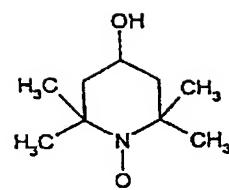
用化合物 105 重复实施例 1 并且使用相同的老化条件。没有稳定剂的对照板显示出 53.1 初始黄度系数, 而用化合物(105)的样品是 51.9。

20. 化合物(105)很好地混入浸渍液中。

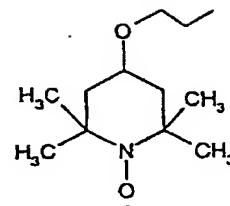
99-04-2

5

化合物 (101)

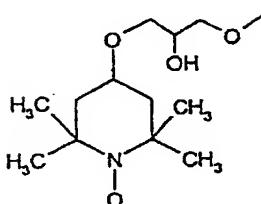


化合物 (102)



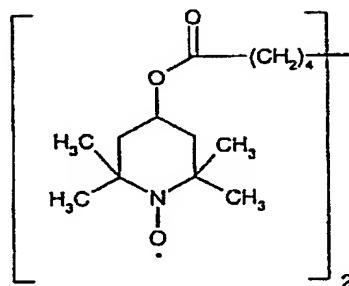
10

化合物 (103)



15

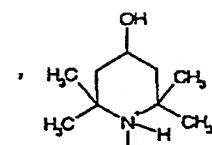
化合物 (104)



(105).

柠檬酸

20



25 Tinuvin®1130 和 Tinuvin®384 是 Ciba Specialty Chemicals Inc. 商售的苯并三唑UV-吸收剂。

Tinuvin®292 和 Tinuvin123 是 Ciba Specialty Chemicals Inc. 商售的空间位阻胺

30

99.14.2

